

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年12月27日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第370664号

出 願 人

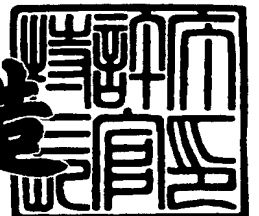
Applicant (s):

住友化学工業株式会社

2000年10月20日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3086806

【書類名】 特許願

【整理番号】 P151041

【提出日】 平成11年12月27日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F 4/52
C08F 10/06

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

【氏名】 平畠 亘

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

【氏名】 関 吉伯

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100093285

【弁理士】

【氏名又は名称】 久保山 隆

【電話番号】 06-6220-3404

【選任した代理人】

【識別番号】 100094477

【弁理士】

【氏名又は名称】 神野 直美

【電話番号】 06-6220-3404

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3404

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9903380

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 α -オレフィン重合用触媒および α -オレフィン重合体の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記 (A)、(B) および (C) を接触させてなる α -オレフィン重合用触媒

(A) 有機アルミニウム化合物

(B) 下記 (C1) ~ (C3) から選ばれる一種以上のホウ素化合物

(B1) 一般式 $BQ^1Q^2Q^3$ で表されるホウ素化合物

(B2) 一般式 $G^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物

(B3) 一般式 $(L-H)^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物

(但し、Bはホウ素原子であり、 $Q^1 \sim Q^4$ はハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、複素環基、置換シリル基、アルコキシ基または2置換アミノ基であり、それらは同じであっても異なってもよい。 G^+ は無機、有機または有機金属のカチオンである。Lは中性ルイス塩基であり、 $(L-H)^+$ はブレンステッド酸である。)

(C) 固体の無機化合物

【請求項 2】

有機アルミニウム化合物が、下記 (A1) ~ (A4) から選ばれる一種以上のアルミニウム化合物である請求項 1 記載の α -オレフィン重合用触媒。

(A1) 一般式 $R_rAl(O R)_oH_pX_q^1$ で表される有機アルミニウム化合物

(A2) 一般式 M^1AlR_4 で表される有機アルミニウム化合物

(A3) 一般式 $\{-Al(R)-O-\}_j$ で表される構造を有する環状のアルミノキサン

(A4) 一般式 $R\{-Al(R)-O-\}_kAlR_2$ で表される構造を有する線状のアルミノキサン

(但し、Rはそれぞれ独立に炭素原子数 1～20 の炭化水素基を表し、 X^1 はそれぞれ独立にハロゲン原子を表し、 M^1 はアルカリ金属原子を表す。r は $0 < r \leq 3$ を満足する数を表し、o は $0 \leq o < 3$ を満足する数を表し、p は $0 \leq p < 3$ を満足する数を表し、q は $0 \leq q < 3$ を満足する数を表し、かつ $r + o + p + q = 3$ である。j は 2 以上の整数を表し、k は 1 以上の整数を表す。)

【請求項 3】

固体の無機化合物が、元素の周期律表の第 1～3 族および第 6～16 族から選ばれる金属の化合物である請求項 1 または 2 記載の α -オレフィン重合用触媒。

【請求項 4】

固体の無機化合物が、金属のブレンステッド酸塩である請求項 1 または 2 記載の α -オレフィン重合用触媒。

【請求項 5】

固体の無機化合物が、ハロゲン化金属化合物である請求項 1 または 2 記載の α -オレフィン重合用触媒。

【請求項 6】

α -オレフィン重合用触媒が、立体規則性 α -オレフィン重合用触媒である請求項 1～5 のいずれかに記載の α -オレフィン重合用触媒。

【請求項 7】

請求項 1～6 のいずれかに記載の α -オレフィン重合用触媒を用いる α -オレフィン重合体の製造方法。

【請求項 8】

α -オレフィン重合体が、アイソタクチックダイアッド分率 [mm] が 0.25 を超える α -オレフィン重合体である請求項 7 記載の α -オレフィン重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は α -オレフィン重合用触媒および α -オレフィン重合体の製造方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

アルキルアルミニウムにエチレンを接触させることによりポリエチレンが得られることは公知である。例えば、Angew. Chem., 第 6 4 巻、3 2 3 ページ (1 9 5 2 年)、Makromol. Chem., 第 1 9 3 巻、1 2 8 3 ページ (1 9 9 2 年) が知られている。

また、アルミニウム錯体を触媒成分とする付加重合に関する報告としては、例えば、J. Am. Chem. Soc., 第 1 1 9 巻、8 1 2 5 ページ (1 9 9 7 年)、J. Am. Chem. Soc., 第 1 2 0 巻、8 2 7 7 ページ (1 9 9 8 年)、Chem. Commun., 2 5 2 3 ページ (1 9 9 8 年)、国際特許出願 WO 9 8 / 4 0 4 2 1 号公開明細書が知られている。

【0 0 0 3】

プロピレン等の α -オレフィンの重合に関しては、有機アルミニウム化合物を担体に担持した α -オレフィン重合用触媒によるプロピレン重合体の製造方法も知られている。例えば、酢酸金属に担持した例としては、特開昭 5 2 - 2 8 9 0 号公報、塩化金属に担持した例としては Polymer Preprints, Japan, 第 4 6 巻 2 1 6 ページ (1 9 9 7 年)、Polymer Preprints, Japan, 第 4 6 巻 1 2 1 5 ページ (1 9 9 7 年) が知られている。

【0 0 0 4】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、これらの α -オレフィン重合用触媒においては、重合活性という観点から必ずしも満足のいくものではなかった。

上記の状況に鑑み、本発明が解決しようとする課題、即ち本発明の目的は、高い重合活性を示す α -オレフィン重合用触媒、および α -オレフィン重合体を効率よく製造する方法を提供することにある。

【0 0 0 5】

【課題を解決するための手段】

即ち本発明は、下記 (A)、(B) および (C) を接触させてなる α -オレフィン重合用触媒、および該 α -オレフィン重合用触媒を用いる α -オレフィン重

合体の製造方法にかかるものである。

(A) 有機アルミニウム化合物

(B) 下記 (C1) ~ (C3) から選ばれる一種以上のホウ素化合物

(B1) 一般式 $BQ^1Q^2Q^3$ で表されるホウ素化合物

(B2) 一般式 $G^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物

(B3) 一般式 $(L-H)^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物

(但し、Bはホウ素原子であり、 $Q^1 \sim Q^4$ はハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、複素環基、置換シリル基、アルコキシ基または2置換アミノ基であり、それらは同じであっても異なってもよい。 G^+ は無機、有機または有機金属のカチオンである。Lは中性ルイス塩基であり、 $(L-H)^+$ はブレンステッド酸である。)

(C) 固体の無機化合物

以下、本発明について詳しく説明する。

【0006】

【発明の実施の形態】

(A) 有機アルミニウム化合物

本発明で使用する有機アルミニウム化合物とは、Al-C結合を有するアルミニウム化合物であり種々の化合物が使用可能であるが、下記 (A1) ~ (A4) から選ばれる一種以上のアルミニウム化合物が好ましい。

(A1) 一般式 $R_r Al(OR)_o H_p X_q^1$ で表される有機アルミニウム化合物

(A2) 一般式 $M^1 AlR_4$ で表される有機アルミニウム化合物

(A3) 一般式 $\{-Al(R)-O-\}_j$ で表される構造を有する環状のアルミノキサン

(A4) 一般式 $R\{-Al(R)-O-\}_k AlR_2$ で表される構造を有する線状のアルミノキサン

(但し、Rはそれぞれ独立に炭素原子数1~20の炭化水素基を表し、 X^1 はそれぞれ独立にハロゲン原子を表し、 M^1 はアルカリ金属原子を表す。rは $0 < r$

≤ 3 を満足する数を表し、 o は $0 \leq o < 3$ を満足する数を表し、 p は $0 \leq p < 3$ を満足する数を表し、 q は $0 \leq q < 3$ を満足する数を表し、かつ $r + o + p + q = 3$ である。 j は 2 以上の整数を表し、 k は 1 以上の整数を表す。)

【0 0 0 7】

有機アルミニウム化合物 (A 1) としては、次のような化合物などが例示できる。

①一般式 $R_r A 1 (OR)_{3-r}$ で表される有機アルミニウム化合物

(式中、 R はそれぞれ独立に炭素原子数 1~20、好ましくは 1~15、より好ましくは 1~8 の炭化水素基を表す。 r は $0 < r \leq 3$ 、好ましくは 1、 $5 \leq r \leq 3$ を満足する数を表す。)

②一般式 $R_r A 1 X^1_{3-r}$ で表される有機アルミニウム化合物

(式中、 R はそれぞれ独立に炭素原子数 1~20、好ましくは 1~15、より好ましくは 1~8 の炭化水素基を表し、 X^1 はそれぞれ独立にハロゲン原子を表す。 r は $0 < r \leq 3$ 、好ましくは $0 < r < 3$ を満足する数を表す。)

③一般式 $R_r A 1 H_{3-r}$ で表される有機アルミニウム化合物

(式中、 R はそれぞれ独立に炭素原子数 1~20、好ましくは 1~15、より好ましくは 1~8 の炭化水素基を表す。 r は $0 < r \leq 3$ 、好ましくは $2 \leq r < 3$ を満足する数を表す。)

④一般式 $R_r A 1 (OR)_o X^1_q$ で表される有機アルミニウム化合物

(式中、 R はそれぞれ独立に炭素原子数 1~20、好ましくは 1~15、より好ましくは 1~8 の炭化水素基を表し、 X^1 はそれぞれ独立にハロゲン原子を表す。 r は $0 < r \leq 3$ を満足する数を表し、 o は $0 \leq o < 3$ を満足する数を表し、 q は $0 \leq q < 3$ を満足する数を表し、かつ $r + o + q = 3$ である。)

上記①~④の有機アルミニウム化合物を表す一般式における R として好ましくはそれぞれ独立にアルキル基またはアリール基であり、 X^1 として好ましくはそれぞれ独立に塩素原子または臭素原子である。

【0 0 0 8】

前記①の有機アルミニウム化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ- n -ブチルアルミニウム、トリヘキシルアル

ミニウム、トリオクチルアルミニウムなどのトリ-*n*-アルキルアルミニウム；トリスプロピルアルミニウム、トリスブチルアルミニウム、トリ-*sec*-ブチルアルミニウム、トリ-*tert*-ブチルアルミニウム、トリ-2-メチルブチルアルミニウム、トリ-3-メチルブチルアルミニウム、トリ-2-メチルペンチルアルミニウム、トリ-3-メチルペンチルアルミニウム、トリ-4-メチルペンチルアルミニウム、トリ-2-メチルヘキシルアルミニウム、トリ-3-メチルヘキシルアルミニウム、トリ-2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリ分岐鎖アルキルアルミニウム；トリシクロヘキシルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム；トリフェニルアルミニウム、トリトリルアルミニウムなどのトリアリールアルミニウム；トリスプレニルアルミニウムなどのトリアルケニルアルミニウム；イソブチルアルミニウムジメトキシド、イソブチルアルミニウムジエトキシド、イソブチルアルミニウムジイソプロポキシドなどのアルキルアルミニウムジアルコキシド；ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；エチルアルミニウムセスキブトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド；メチルアルミニウムビス（2，6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノキシド）、エチルアルミニウムビス（2，6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノキシド）などの部分的にアリールオキシ化されたアルキルアルミニウム；前記①の有機アルミニウム化合物を表す一般式における *r* が 2.5 である平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム等が挙げられる。

【0009】

前記②の有機アルミニウム化合物の具体例としては、エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジプロピルアルミニウムクロライド、ジイソブチルアルミニウムクロライド、ジヘキシルアルミニウムクロライド、ブチルアルミニウムブロミド等のジアルキルアルミニウムハライド；メチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、プロピルアルミニウ

ムジクロライド、イソブチルアルミニウムジクロライド、ヘキシルアルミニウムジクロライド、オクチルアルミニウムジクロライド、ブチルアルミニウムジプロミド等のアルキルアルミニウムジハライド等が挙げられる。

【0010】

前記③の有機アルミニウム化合物の具体例としては、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド；エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどその他の部分的に水素化されたアルキルアルミニウムが挙げられる。

【0011】

前記④の有機アルミニウム化合物の具体例としては、エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシプロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウム等を挙げられる。

【0012】

前記有機アルミニウム化合物（A2）は一般式 $M^1 AlR_4$ で表される有機アルミニウム化合物である。ここで、 M^1 はアルカリ金属原子を表す。かかるアルカリ金属原子として好ましくはリチウム原子、ナトリウム原子またはカリウム原子であり、特に好ましくはリチウム原子である。有機アルミニウム化合物（A2）として特に好ましくは、 $LiAl(C_2H_5)_4$ または $LiAl(C_7H_{15})_4$ である。

【0013】

一般式 $\{-Al(R)-O-\}_j$ で表される構造を有する環状のアルミノキサン（A3）、一般式 $R\{-Al(R)-O-\}_k AlR_2$ で表される構造を有する線状のアルミノキサン（A4）におけるRの具体例としては、メチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、イソブチル基、ノルマルペンチル基、ネオペンチル基等のアルキル基を例示することができる。jは2以上の整数であり、kは1以上の整数である。好ましくはRはメチル基またはイソブチル基であり、jは2～40、kは1～40である。

【0014】

上記のアルミノキサンは各種の方法で作られる。その方法については特に制限はなく、公知の方法に準じて作ればよい。例えば、トリアルキルアルミニウム（例えば、トリメチルアルミニウムなど）を適当な有機溶剤（ベンゼン、脂肪族炭化水素など）に溶かした溶液を水と接触させて作る。また、トリアルキルアルミニウム（例えば、トリメチルアルミニウムなど）を結晶水を含んでいる金属塩（例えば、硫酸銅水和物など）に接触させて作る方法が例示できる。

このようにして得られるアルミノキサンは通常（A3）と（A4）との混合物になっていると考えられている。

【0015】

本発明で使用する有機アルミニウム化合物として好ましくは、上記の有機アルミニウム化合物（A1）であり、さらに好ましくは上記の有機アルミニウム化合物①であり、中でもトリアルキルアルミニウムが特に好ましく、最も好ましくは、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-n-ヘキシルアルミニウム、またはトリ-n-オクチルアルミニウムである。

【0016】

（B）ホウ素化合物

本発明においてホウ素化合物（B）としては、（B1）一般式 $BQ^1Q^2Q^3$ で表されるホウ素化合物、（B2）一般式 $G^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物、（B3）一般式 $(L-H)^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物から選ばれる一種以上のホウ素化合物を用いる。

【0017】

一般式 $BQ^1Q^2Q^3$ で表されるホウ素化合物（B1）において、Bは3価の原子価状態のホウ素原子であり、 $Q^1 \sim Q^3$ はハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、複素環基、置換シリル基、アルコキシ基または2置換アミノ基であり、それらは同じであっても異なっても良い。 $Q^1 \sim Q^3$ は好ましくは、それぞれ独立にハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、炭素原子数1～20の複素環基、炭素原

子数 1 ~ 2 0 の置換シリル基、炭素原子数 1 ~ 2 0 のアルコキシ基または炭素原子数 2 ~ 2 0 の 2 置換アミノ基であり、より好ましい $Q^1 \sim Q^3$ はそれぞれ独立にハロゲン原子、炭素原子数 1 ~ 2 0 の炭化水素基、炭素原子数 1 ~ 2 0 のハロゲン化炭化水素基、または炭素原子数 1 ~ 2 0 の複素環基である。さらに好ましくは $Q^1 \sim Q^3$ は、それぞれ独立に少なくとも 1 個のフッ素原子を含む炭素原子数 1 ~ 2 0 のフッ素化炭化水素基であり、特に好ましくは $Q^1 \sim Q^3$ は、それぞれ独立に少なくとも 1 個のフッ素原子を含む炭素原子数 6 ~ 2 0 のフッ素化アリール基である。

【0018】

化合物 (B 1) の具体例としては、トリス (ペンタフルオロフェニル) ボラン、トリス (2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル) ボラン、トリス (2, 3, 4, 5-テトラフルオロフェニル) ボラン、トリス (3, 4, 5-トリフルオロフェニル) ボラン、トリス (2, 3, 4-トリフルオロフェニル) ボラン、フェニルビス (ペンタフルオロフェニル) ボラン等が挙げられるが、最も好ましくは、トリス (ペンタフルオロフェニル) ボランである。

【0019】

一般式 $G^+ (B Q^1 Q^2 Q^3 Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物 (B 2) において、 G^+ は無機、有機または有機金属のカチオンであり、B は 3 価の原子価状態のホウ素原子であり、 $Q^1 \sim Q^4$ は上記の (B 1) における $Q^1 \sim Q^3$ と同様である。

【0020】

一般式 $G^+ (B Q^1 Q^2 Q^3 Q^4)^-$ で表される化合物における G^+ の具体例としては、無機のカチオンではリチウムカチオン、ナトリウムカチオン、カリウムカチオン、銀カチオンなどが、有機金属のカチオンではフェロセニウムカチオン、アルキル置換フェロセニウムカチオンなどが、有機のカチオンではテトラアルキルホスホニウムカチオン、テトラアリールホスホニウムカチオン、テトラアルキルアンモニウム、トリアルキルスルホニウムカチオン、ジアリールヨードニウムカチオン、トリアルキルカルベニウムカチオン、トリアリールカルベニウムカチオンなどが挙げられる。 G^+ として好ましくはカルベニウムカチオンであ

り、特に好ましくはトリフェニルカルベニウムカチオンである。 $(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ としては、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(2, 3, 4, 5-テトラフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(3, 4, 5-トリフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(2, 3, 4-トリフルオロフェニル)ボレート、フェニルトリス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(3, 5-ビストリフルオロメチルフェニル)ボレートなどが挙げられる。

【0021】

これらの具体的な組み合わせとしては、リチウムテトラキス(3, 5-ビストリフルオロメチルフェニル)ボレート、ナトリウムテトラキス(3, 5-ビストリフルオロメチルフェニル)ボレート、カリウムテトラキス(3, 5-ビストリフルオロメチルフェニル)ボレート、銀テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、フェロセニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、1, 1'-ジメチルフェロセニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、テトラブチルホスホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、テトラフェニルホスホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、テトラメチルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリメチルスルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジフェニルヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス(3, 5-ビストリフルオロメチルフェニル)ボレートなどを挙げることができるが、最も好ましくは、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートである。

【0022】

また、一般式 $(L-H)^+ (BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物(B3)においては、Lは中性ルイス塩基であり、 $(L-H)^+$ はブレンステッド酸であり、Bは3価の原子価状態のホウ素原子であり、 $Q^1 \sim Q^4$ は上記の化合物(B1)における $Q^1 \sim Q^3$ と同様である。

【0023】

一般式 $(L-H)^+ (BQ^1 Q^2 Q^3 Q^4)^-$ で表される化合物におけるブレinsted酸である $(L-H)^+$ の具体例としては、トリアルキル置換アンモニウム、N, N-ジアルキルアニリニウム、ジアルキルアンモニウム、トリアリールホスホニウムなどが挙げられ、 $(BQ^1 Q^2 Q^3 Q^4)^-$ としては、前述と同様のものが挙げられる。

【0024】

これらの具体的な組み合わせとしては、トリエチルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリプロピルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラキス（3, 5-ビストリフルオロメチルフェニル）ボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N, N-ジエチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N, N-2, 4, 6-ペンタメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス（3, 5-ビストリフルオロメチルフェニル）ボレート、ジイソプロピルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルホスホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリ（メチルフェニル）ホスホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリ（ジメチルフェニル）ホスホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートなどを挙げることができるが、最も好ましくは、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、またはN, N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートである。

【0025】

本発明で使用するホウ素化合物として好ましくは（B2）または（B3）であり、特に好ましくはトリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、またはN, N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタ

フルオロフェニル) ボレートである。

【0 0 2 6】

(C) 固体の無機化合物

本発明で使用する固体の無機化合物は、常温常圧下で固体である無機化合物であり、元素の周期律表の第 1～3 族および第 6～1 6 族から選ばれる金属の化合物が好ましく、金属のブレンステッド酸塩を用いることがより好ましい。

【0 0 2 7】

かかる金属のブレンステッド酸塩に用いる金属として好ましくは元素の周期律表の第 1～3 族および第 6～1 6 族から選ばれる金属であり、その具体例としてはリチウム、ベリリウム、ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、カリウム、カルシウム、スカンジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム、ゲルマニウム、ルビジウム、ストロンチウム、イットリウム、モリブデン、テクネチウム、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、カドニウム、インジウム、鉛、アンチモン、セシウム、バリウム、ランタン、タングステン、レニウム、オスニウム、イリジウム、白金、金、水銀、タリウム、鉛、ビスマス、ポロニウム、フランシウム、ラジウム、アクチウム、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビニウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテリビウム、ルテチウム、トリウム、プロトアクチウム、ウラン、ネプツニウム等が挙げられ、好ましくはナトリウム、マグネシウム、マンガン、鉄、コバルトまたはニッケルである。

【0 0 2 8】

また前記ブレンステッド酸としては、ふっ化水素酸、塩化水素酸、臭化水素酸、よう化水素酸等が挙げられる。

【0 0 2 9】

本発明の固体の無機化合物としてより好ましくは、ハロゲン化金属化合物であり、さらに好ましくは下記一般式 (1) で表されるハロゲン化金属である。



(式中、 M^2 は元素の周期律表の第 1～3 族および第 6～1 6 族から選ばれる金

属原子を表し、 X^2 はハロゲン原子を表す。mは1以上の数を表し、nは金属原子の原子価数とmとの積を表す。)

【0030】

上記一般式(1)における M^2 は元素の周期律表の第1～3族および第6～16族から選ばれる金属原子を表し、リチウム原子、ベリリウム原子、ナトリウム原子、マグネシウム原子、アルミニウム原子、カリウム原子、カルシウム原子、スカンジウム原子、クロム原子、マンガン原子、鉄原子、コバルト原子、ニッケル原子、銅原子、亜鉛原子、ガリウム原子、ゲルマニウム原子、ルビジウム原子、ストロンチウム原子、イットリウム原子、モリブデン原子、テクネチウム原子、ルテニウム原子、ロジウム原子、パラジウム原子、銀原子、カドニウム原子、インジウム原子、銻原子、アンチモン原子、セシウム原子、バリウム原子、ランタン原子、タングステン原子、レニウム原子、オスニウム原子、イリジウム原子、白金原子、金原子、水銀原子、タリウム原子、鉛原子、ビスマス原子、ポロニウム原子、フランシウム原子、ラジウム原子、アクチウム原子、セリウム原子、プラセオジウム原子、ネオジウム原子、プロメチウム原子、サマリウム原子、ユウロピウム原子、ガドリニウム原子、テルビニウム原子、ジスプロシウム原子、ホルミウム原子、エルビウム原子、ツリウム原子、イッテリビウム原子、ルテチウム原子、トリウム原子、プロトアクチウム原子、ウラン原子、ネプツニウム等が挙げられ、好ましくはナトリウム原子、マグネシウム原子、マンガン原子、鉄原子、コバルト原子またはニッケル原子である。

【0031】

上記一般式(1)における X^2 はハロゲン原子を表し、具体例としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、好ましくは塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子である。

【0032】

上記一般式(1)で表されるハロゲン化金属の具体例としては、フッ化亜鉛(II)、フッ化アルミニウム、フッ化アンチモン(III)、フッ化アンチモン(V)、フッ化イットリウム、フッ化イリジウム(I)、フッ化イリジウム(II)、フッ化イリジウム(III)、フッ化イリジウム(IV)、フッ化イリジウム(V)

、フッ化イリジウム (VI)、フッ化インジウム (III)、フッ化ウラン (III)、フッ化ウラン (IV)、フッ化ウラン (V)、フッ化オスミウム (IV)、フッ化オスミウム (V)、フッ化オスミウム (VI)、フッ化カドミウム、フッ化ガドリニウム (III)、フッ化カリウム、フッ化ガリウム (III)、フッ化カルシウム、フッ化金 (III)、フッ化銀 (I)、フッ化銀 (II)、フッ化クロム (II)、フッ化クロム (III)、フッ化クロム (IV)、フッ化クロム (V)、フッ化クロム (VI)、フッ化コバルト (II)、フッ化コバルト (III)、フッ化サマリウム (II)、フッ化サマリウム (III)、フッ化水銀 (I)、フッ化水銀 (II)、フッ化スカンジウム、フッ化スズ (II)、フッ化スズ (IV)、フッ化ストロンチウム、フッ化セシウム、フッ化セリウム (III)、フッ化セリウム (IV)、フッ化タリウム (I)、フッ化タリウム (III)、フッ化タングステン (IV)、フッ化タングステン (V)、フッ化タングステン (VI)、十四フッ化六タンタル、十五フッ化六タンタル、フッ化タンタル (III)、フッ化タンタル (IV)、フッ化タンタル (V)、フッ化ツリウム (III)、フッ化テクニチウム (V)、フッ化テクニチウム (VI)、フッ化鉄 (II)、フッ化鉄 (III)、五フッ化二鉄、フッ化銅 (I)、フッ化銅 (II)、フッ化トリウム (IV)、フッ化ナトリウム、フッ化鉛 (II)、フッ化鉛 (IV)、十一フッ化六ニオブ、フッ化ニオブ (III)、フッ化ニオブ (IV)、フッ化ニオブ (V)、フッ化ニッケル (II)、フッ化ネプツニウム (III)、フッ化ネプツニウム (IV)、フッ化白金 (IV)、フッ化白金 (V)、フッ化白金 (VI)、フッ化パラジウム (II)、フッ化パラジウム (IV)、フッ化バリウム、フッ化ビスマス (III)、フッ化プルトニウム (III)、フッ化ベリリウム、フッ化ホルミウム (III)、フッ化マグネシウム、フッ化マンガン (II)、フッ化マンガン (III)、フッ化マンガン (IV)、フッ化モリブデン (II)、フッ化モリブデン (III)、フッ化モリブデン (IV)、フッ化ユウロピウム (II)、フッ化ユウロピウム (III)、フッ化ランタン、フッ化リチウム、フッ化ルテニウム (II)、フッ化ルテニウム (III)、フッ化ルビジウム、フッ化レニウム (IV)、フッ化レニウム (V)、フッ化レニウム (VI)、フッ化レニウム (VII)、フッ化ロジウム (III)、フッ化ロジウム (IV)、フッ化ロジウム (V)、フッ化ロジウム (VI) 等のフッ化金属；

【 0 0 3 3 】

塩化亜鉛 (I)、塩化亜鉛 (II)、塩化アルミニウム、塩化アンチモン (III)、
 塩化アンチモン (IV)、塩化イットリウム (III)、塩化イリジウム (I)、
 塩化イリジウム (II)、塩化イリジウム (III)、塩化イリジウム (IV)、塩化
 インジウム (I)、塩化インジウム (II)、塩化インジウム (III)、塩化ウラ
 ン (III)、塩化ウラン (IV)、塩化ウラン (V)、塩化ウラン (VI)、塩化オ
 スミウム (III)、塩化オスミウム (IV)、塩化オスミウム (V)、塩化カドミ
 ウム (II)、塩化カリウム、塩化ガリウム (I)、塩化ガリウム (II)、塩化ガ
 リウム (III)、塩化カルシウム、塩化金 (I)、塩化金 (III)、二塩化金、塩
 化銀、塩化クロム (II)、塩化クロム (III)、塩化クロム (IV)、塩化コバル
 ト (II)、塩化水銀 (I)、塩化水銀 (II)、塩化スカンジウム、塩化スズ (II
)、塩化スズ (IV)、塩化ストロンチウム、塩化セリウム (III)、塩化セリウ
 ム (IV)、塩化タリウム (I)、塩化タリウム (III)、二塩化タリウム、三塩
 化タリウム、塩化タングステン (II)、塩化タングステン (III)、塩化タング
 ステン (IV)、塩化タングステン (V)、塩化タングステン (VI)、十四塩化六
 タンタル、十五塩化六タンタル、塩化タンタル (III)、塩化タンタル (IV)、
 塩化タンタル (V)、塩化テクニチウム (IV)、塩化テクニチウム (VI)、塩化
 鉄 (II)、塩化鉄 (III)、塩化銅 (I)、塩化銅 (II)、塩化トリウム (IV)
 、塩化ナトリウム、塩化鉛 (II)、塩化鉛 (IV)、十四塩化六ニオブ、十五塩化
 六ニオブ、八塩化三ニオブ、塩化ニオブ (III)、塩化ニオブ (IV)、塩化ニオ
 ブ (V)、塩化ニッケル (II)、塩化ネオジム (II)、塩化ネオジム (III)、
 塩化ネプツニウム (III)、塩化ネプツニウム (IV)、塩化白金 (II)、塩化白
 金 (IV)、三塩化白金、塩化パラジウム (II)、塩化ビスマス (III)、塩化プ
 ラセオジム (III)、塩化プルトニウム (III)、塩化プルトニウム (IV)、塩化
 ベリリウム、塩化マグネシウム、塩化マンガン (II)、塩化モリブデン (II)、
 塩化モリブデン (III)、塩化モリブデン (IV)、塩化モリブデン (V)、塩化
 ユウロピウム (II)、塩化ユウロピウム (III)、塩化ランタン、塩化リチウム
 、塩化ルテニウム (III)、塩化ルビジウム、塩化レニウム (III)、塩化レニウ
 ム (IV)、塩化レニウム (V)、塩化レニウム (VI)、塩化ロジウム (I)、塩

化ロジウム (II)、塩化ロジウム (III) 等の塩化金属；

【0034】

臭化亜鉛 (II)、臭化アルミニウム、臭化アンチモン、臭化イットリウム、臭化イリジウム (I)、臭化イリジウム (II)、臭化イリジウム (III)、臭化イリジウム (IV)、臭化インジウム (I)、二臭化インジウム、臭化インジウム (II)、臭化ウラン (III)、臭化ウラン (IV)、臭化ウラン (V)、臭化オスミウム (III)、臭化オスミウム (IV)、臭化カドミウム、臭化カリウム、臭化ガリウム (I)、二臭化ガリウム、臭化ガリウム (III)、臭化カルシウム、臭化金 (I)、臭化金 (III)、臭化銀、臭化クロム (II)、臭化クロム (III)、臭化コバルト (II)、臭化水銀 (I)、臭化水銀 (II)、臭化スカンジウム、臭化スズ (II)、臭化スズ (IV)、臭化ストロンチウム、臭化セシウム、臭化セリウム (III)、臭化タリウム (I)、臭化タリウム (III)、臭化タングステン (II)、臭化タングステン (III)、臭化タングステン (IV)、臭化タングステン (V)、臭化タングステン (VI)、十四臭化六タンタル、十五臭化六タンタル、臭化タンタル (III)、臭化タンタル (IV)、臭化タンタル (V)、臭化鉄 (II)、臭化鉄 (III)、八臭化三鉄、臭化銅 (I)、臭化銅 (II)、臭化トリウム (IV)、臭化ナトリウム、臭化鉛 (II)、十四臭化六ニオブ、八臭化三ニオブ、臭化ニオブ (III)、臭化ニオブ (IV)、臭化ニオブ (V)、臭化ニッケル (II)、臭化ネプツニウム (III)、臭化ネプツニウム (IV)、臭化白金 (II)、臭化白金 (IV)、三臭化白金、臭化パラジウム (II)、臭化バリウム、臭化ビスマス、臭化プルトニウム (III)、臭化ベリリウム、臭化マグネシウム、臭化マンガン (II)、臭化モリブデン (II)、臭化モリブデン (III)、臭化モリブデン (IV)、臭化ユウロピウム (II)、臭化ユウロピウム (III)、臭化ランタン、臭化リチウム、臭化ルテニウム (II)、臭化ルテニウム (III)、臭化ルビジウム、臭化レニウム (III)、臭化レニウム (IV)、臭化レニウム (V)、臭化ロジウム (II)、臭化ロジウム (III) 等の臭化金属；

【0035】

ヨウ化亜鉛 (II)、ヨウ化アルミニウム、四ヨウ化二アンチモン、ヨウ化アンチモン (III)、ヨウ化イットリウム、ヨウ化イリジウム (I)、ヨウ化イリジウム

ム (II)、ヨウ化イリジウム (III)、ヨウ化イリジウム (IV)、ヨウ化インジウム (I)、ヨウ化インジウム (III)、ヨウ化ウラン (III)、ヨウ化ウラン (IV)、ヨウ化オスミウム (I)、ヨウ化オスミウム (II)、ヨウ化オスミウム (III)、ヨウ化カドミウム、ヨウ化カリウム、ヨウ化ガリウム (I)、ヨウ化ガリウム (III)、ヨウ化カルシウム、ヨウ化金 (I)、ヨウ化金 (III)、ヨウ化銀、ヨウ化クロム (II)、ヨウ化クロム (III)、ヨウ化コバルト (I)、ヨウ化コバルト (III)、ヨウ化水銀 (I)、ヨウ化水銀 (II)、ヨウ化スカンジウム、ヨウ化スズ (II)、ヨウ化スズ (IV)、ヨウ化ストロンチウム、ヨウ化セシウム、ヨウ化セリウム (II)、ヨウ化セリウム (III)、ヨウ化タリウム (I)、ヨウ化タリウム (III)、ヨウ化タングステン (II)、ヨウ化タングステン (I II)、ヨウ化タングステン (IV)、ヨウ化タングステン (V)、ヨウ化タングステン (VI)、十四ヨウ化六タンタル、十五ヨウ化六タンタル、ヨウ化タンタル (III)、ヨウ化タンタル (IV)、ヨウ化タンタル (V)、ヨウ化鉄 (II)、ヨウ化鉄 (III)、八ヨウ化三鉄、ヨウ化銅 (I)、ヨウ化銅 (II)、ヨウ化トリウム (IV)、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化鉛 (II)、十一ヨウ化六ニオブ、八ヨウ化三ニオブ、ヨウ化ニオブ (III)、ヨウ化ニオブ (V)、ヨウ化ニッケル (II)、ヨウ化ネプツニウム (III)、ヨウ化ネプツニウム (IV)、ヨウ化白金 (II)、ヨウ化白金 (IV)、三ヨウ化白金、ヨウ化パラジウム (II)、ヨウ化バリウム、ヨウ化ビスマス (III)、ヨウ化プルトニウム (III)、ヨウ化ベリリウム、ヨウ化マグネシウム、ヨウ化マンガン (II)、ヨウ化モリブデン (II)、ヨウ化モリブデン (III)、ヨウ化モリブデン (IV)、ヨウ化ユウロピウム (II)、ヨウ化ユウロピウム (III)、ヨウ化ランタン、ヨウ化リチウム、ヨウ化ルテニウム (II)、ヨウ化ルテニウム (III)、ヨウ化ルビジウム、ヨウ化レニウム (III)、ヨウ化レニウム (IV)、ヨウ化レニウム (V)、ヨウ化ロジウム (II)、ヨウ化ロジウム (III) 等のヨウ化金属を例示することができる。

本発明で使用する固体の無機化合物として特に好ましくは、塩化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、塩化マグネシウム、塩化マンガン (II)、塩化鉄 (II) または臭化ニッケル (II) である。

【 0 0 3 6 】

本発明の α -オレフィン重合用触媒の使用に際して有機アルミニウム化合物（A）の使用量は、重合系内の有機アルミニウム化合物（A）の濃度を通常 10^{-6} ～ 10mol/l のごとく広範囲に選ぶ事ができる。好ましくは 10^{-5} ～ 1mol/l の範囲である。

【0037】

ホウ素化合物（B）の使用量は、有機アルミニウム化合物（A）とのモル比〔（A）／（B）〕が通常0.1～10000の範囲、好ましくは0.5～5000の範囲となるような量で用いられる。

【0038】

固体の無機化合物（C）の使用量は、重合系内の固体の無機化合物（C）の濃度を通常0.001mg/l～1000g/lのごとく広範囲に選ぶ事ができる。好ましくは0.01mg/l～100g/lの範囲である。

【0039】

各成分を重合槽に供給する方法としては、例えば窒素、アルゴン等の不活性ガス中で水分のない状態で供給する。触媒成分（A）、（B）および（C）は個別に供給してもよいし、予め接触させて供給してもよい。

【0040】

重合温度は、通常 $-80\sim 300^{\circ}\text{C}$ までにわたって実施されるが、好ましくは $-40\sim 280^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $-20\sim 250^{\circ}\text{C}$ である。

重合圧力は特に制限はないが、工業的かつ経済的であるという点で常圧～150気圧程度が好ましい。重合時間は一般的に目的とするポリマーの種類、反応装置により適宜決定されるが通常1分から40時間の範囲を取り得る。

【0041】

重合プロセスは、連続式でもバッチ式でもいずれも可能である。またプロパン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、トルエン、キシレンのような炭化水素溶媒を用いるスラリー重合もしくは溶媒重合、無溶媒による液相重合または気相重合もできる。

【0042】

本発明の α -オレフィン重合体の製造方法は、上述の α -オレフィン重合用触

媒を用いる α -オレフィン重合体の製造方法であり、立体規則性 α -オレフィン重合体の製造方法として好適であり、アイソタクチック立体規則性 α -オレフィン重合体の製造方法として特に好適である。

【0043】

ここでいう立体規則性 α -オレフィン重合体とは、炭素-炭素結合から形成される主鎖に対して側鎖であるアルキル基が立体的に規則的な位置に存在している α -オレフィン重合体をいい、アイソタクチック立体規則性の場合には立体構造がアイソタクチック構造、すなわち炭素-炭素結合から形成される主鎖に対して側鎖であるアルキル基が同一方向に位置する立体構造を有するものである。

そのタクティシティーは ^{13}C -NMR法により定量され、連続する複数の構成単位の存在割合によって示すことができる。本発明に言うアイソタクチック立体規則性 α -オレフィン重合体とは、連続した2個の構成単位であるアイソタクチックダイアッド分率[m m]が0.25を超える α -オレフィン重合体であり、本発明の α -オレフィン重合体の製造方法として好ましくは[m m]が0.40以上の α -オレフィン重合体の製造方法であり、さらに好ましくは[m m]が0.50以上の α -オレフィン重合体の製造方法である。

【0044】

本発明において重合に適用する α -オレフィンとしては炭素原子数3～20の α -オレフィンが好ましい。具体例としては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン等の直鎖状オレフィン類、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン等の分岐オレフィン類等が例示されるが、本発明は上記化合物に限定されるべきものではない。

【0045】

本発明の α -オレフィン重合体の製造方法においては、本発明の目的を損なわない範囲で α -オレフィンと他のオレフィン類および/または他の重合性不飽和化合物とを共重合させることも可能である。かかる共重合において好ましくは α -オレフィンを50%モル以上共重合させる。

【0046】

ここでいう他のオレフィン類としては、エチレン、炭素原子数 3～20 の α -オレフィン、炭素原子数 4～20 のジオレフィン等を用いることができ、同時に 2 種類以上のオレフィン類を用いることもできる。オレフィン類の具体例としては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン等の直鎖状オレフィン類、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン等の分岐オレフィン類、ビニルシクロヘキサン等が例示されるが、本発明は上記化合物に限定されるべきものではない。

【0047】

また他の重合性不飽和化合物としては、アクリル酸エステル化合物、メタクリル酸エステル化合物およびアルケニル芳香族炭化水素が挙げられる。

【0048】

ここでいうアクリル酸エステル化合物の具体例としては、アクリル酸メチルや、そのメチルをエチル、ノルマルプロピル、イソプロピル、ノルマルブチル、イソブチル、tert-ブチル等に変更した化合物を例示することができ、またメタクリル酸エステル化合物の具体例としては、メタクリル酸メチルや、そのメチルをエチル、ノルマルプロピル、イソプロピル、ノルマルブチル、イソブチル、tert-ブチル等とした化合物等を例示することができる。

【0049】

ここでいうアルケニル芳香族炭化水素としては、炭素原子数 6～25 の芳香族炭化水素基を有するアルケニル化合物が好ましい。炭素原子数 6～25 の芳香族炭化水素基の具体例としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、第 3 級ブチルフェニル基、ビニルフェニル基、ナフチル基、フェナントリル基、アントラセニル基等を挙げることができる。好ましくは、フェニル基、トリル基、キシリル基、第 3 級ブチルフェニル基、ビニルフェニル基、ナフチル基である。

かかるアルケニル芳香族炭化水素の具体例としては、スチレン、2-フェニルプロピレン、2-フェニルブテン等のアルケニルベンゼン；p-メチルスチレン、m-メチルスチレン、o-メチルスチレン、p-エチルスチレン、m-エチルスチレン、o-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、2,5-ジメチル

スチレン、3,4-ジメチルスチレン、3,5-ジメチルスチレン、3-メチル-5-エチルスチレン、p-第3級ブチルスチレン、p-第2級ブチルスチレンなどのアルキルスチレン；1-ビニルナフタレン等のビニルナフタレン等を例示することができる。

【0050】

本発明の α -オレフィン重合体の製造方法で製造する共重合体を構成するモノマーの組み合わせの具体例としては、プロピレンと1-ブテン、プロピレンと1-ヘキセン、プロピレンと1-オクテン、1-ブテンと1-ヘキセン等が例示されるが、本発明はこれらの組み合わせに限定されるべきものではない。

【0051】

また、本発明の α -オレフィン重合体の分子量を調整するために、水素やシラン化合物等の連鎖移動剤を添加することもできる。

【0052】

【実施例】

以下実施例によって本発明を具体的に説明するが本発明の範囲は実施例のみに限定されるものではない。

なお、実施例中の各項目の測定値は、下記の方法で測定した。

【0053】

(1) 重量平均分子量 (M_w)、数平均分子量 (M_n)、分子量分布 (M_w/M_n)

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により、下記の条件で測定した。また、検量線は標準ポリスチレンを用いて作成した。

機種 ミリポアウオーターズ社製 150CV型

カラム Shodex M/S 80

測定温度 145℃、溶媒 オルトジクロロベンゼン、

サンプル濃度 5mg/8ml

なお、分子量分布は M_w と M_n との比 (M_w/M_n) で評価した。

【0054】

(2) 融点 (T_m :℃)

パーキンエルマー社製 DSC-VII を用いて、以下の条件で測定した。

昇温： 40℃から220℃（ 5℃/分）、5分保持

冷却： 220℃から150℃（300℃/分）、1分保持

冷却： 150℃から 50℃（ 5℃/分）、1分保持

測定： 50℃から180℃（ 5℃/分で昇温）

【0055】

（3）立体規則性

ブルカー社製 AM400を用いて、 ^{13}C -NMRを以下の条件で測定し、メチル基のピーク面積比より計算した。

溶媒 o-ジクロロベンゼン/重ベンゼン=4/1（体積比）

濃度 10mg/0.6ml

温度 135℃

【0056】

下記の実施例における重合時に使用した各化合物は以下の通りである。

・トリイソブチルアルミニウム：東ソー・アクゾ（株）製市販品、トリイソブチルアルミニウムをトルエンで希釈し1Mの溶液として使用した。

・トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート：東ソー・アクゾ（株）製市販品を150℃で4時間真空乾燥後、使用した。

・塩化マンガン（II）（Aldrich社製市販品、純度99.999%）および塩化マグネシウム（純正化学（株）製市販品、純度99.99%）は窒素雰囲気下にてメノウ製乳鉢を用いて粉碎したものを使用した。

【0057】

〔実施例1〕

窒素雰囲気下、100mlのステンレス製オートクレーブに塩化マンガン（II）25mg（0.2mmol）とトリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート184mgと精製したトルエン5mlを仕込んだ。トリイソブチルアルミニウム1ml（1mmol）を加え、オートクレーブをドライアイスを用いて冷却し、プロピレン40gを仕込んだ。その後、油浴にて35℃で、3時間反応させた。未反応プロピレンガスをパージし、オートクレーブ

内容物を 3N 塩酸 5 ml が加えられたエタノール 100 ml に投入し、析出した重合体を濾別して 80℃ で約 4 時間乾燥を行った。その結果、53 mg のポリプロピレンが得られた。得られたポリプロピレンの重量平均分子量 (M_w) は 8.61×10^5 、分子量分布 (M_w/M_n) は 9.9 であった。立体規則性については、 $[mm]$ は 0.63、 $[mr]$ は 0.20、 $[rr]$ は 0.17 であった。融点 (T_m) は 144℃ であった。

【0058】

【実施例 2】

実施例 1 において、塩化マンガン (II) を塩化マグネシウム 19 mg (0.2 mmol) に変更した以外は、実施例 1 と同一の装置および同じ手順で行った。その結果、68 mg のポリプロピレンが得られた。得られたポリプロピレンの重量平均分子量 (M_w) は 21.9×10^6 、分子量分布 (M_w/M_n) は 4.6 であった。立体規則性については、 $[mm]$ は 0.57、 $[mr]$ は 0.23、 $[rr]$ は 0.20 であった。融点 (T_m) は 147℃ であった。

【0059】

【比較例 1】

実施例 1 において、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートを加えなかった以外は、実施例 1 と同一の装置および同じ手順で行った。その結果、ポリマーはほとんど得られなかった。

【0060】

【発明の効果】

以上、詳述したように本発明によれば、高い重合活性を示す α -オレフィン重合用触媒、および α -オレフィン重合体を効率よく製造する方法が提供される。本発明によれば、従来は高い重合活性を発現させるためには必須であると考えられていた従来型固体触媒成分 (チタン原子、ハロゲン原子および電子供与体を必須成分とする固体触媒成分) やメタロセン錯体等の遷移金属化合物を用いることなく、高い重合活性を発現させることができる。また立体規則性を有する α -オレフィン重合体を製造できることなどから、本発明の価値は頗る大きい。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高い重合活性を示す α -オレフィン重合用触媒、および α -オレフィン重合体を効率よく製造する方法を提供すること。

【解決手段】 下記 (A)、(B) および (C) を接触させてなる α -オレフィン重合用触媒、および該 α -オレフィン重合用触媒を用いる α -オレフィン重合体の製造方法。

(A) 有機アルミニウム化合物

(B) 下記 (C 1) ~ (C 3) から選ばれる一種以上のホウ素化合物

(B 1) 一般式 $BQ^1Q^2Q^3$ で表されるホウ素化合物

(B 2) 一般式 $G^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物

(B 3) 一般式 $(L-H)^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物

(但し、B はホウ素原子であり、 $Q^1 \sim Q^4$ はハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、複素環基、置換シリル基、アルコキシ基または 2 置換アミノ基であり、それらは同じであっても異なってもよい。 G^+ は無機、有機または有機金属のカチオンである。L は中性ルイス塩基であり、 $(L-H)^+$ はブレンステッド酸である。)

(C) 固体の無機化合物

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

氏 名 住友化学工業株式会社